

erst mit dem Elektronenübermikroskop. Später konnte aber auch durch eine besondere Untersuchungstechnik die  $Al_3Fe$ -Struktur mit dem normalen Lichtmikroskop, wie Bild 1 zeigt, sichtbar gemacht werden. Hierzu wurde die alitierte Fläche mit einem klaren Spezial-Nitrozelluloselack bestrichen. Nach dem Trocknen wird die Lackhaut abgezogen, an ihr werden stellenweise Teilchen der alitierten Schicht hängen geblieben sein. Durch Einbetten in ein flüssiges Medium von gleichem Brechungsindex wie Nitrozellulose wird die an sich trübe Haut so durchsichtig gemacht, daß hinreichend dünne  $Al_3Fe$ -Partikel mikroskopisch im Durchlicht betrachtet werden können. Sie haben, wie die Abbildung deutlich zeigt, die beschriebene traubenförmige Struktur.

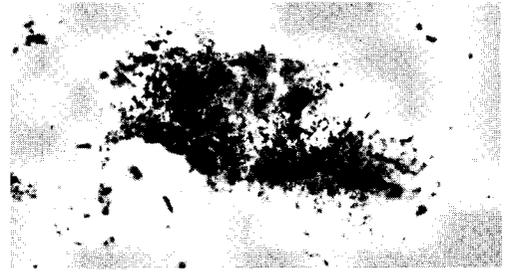


Bild 1:  $Al_3Fe$ -Teilchen der alitierten Oberfläche in 100facher Vergrößerung.

Es erhebt sich nun die Frage, wie eine derartige Struktur zustande kommt. Ein genügender Einblick in diesen Vorgang konnte durch mikroskopische Beobachtung des eigentlichen Alitierungsvorganges und durch dessen mikrokinematographische Zeitlupenaufnahmen erhalten werden. Das Ergebnis ist folgendes:

Voraussetzung für das Auftreten des P-Effektes ist die Entstehung einer oder mehrerer Metallverbindungen, die sich unterhalb ihres eigenen Schmelzpunktes durch Reaktion im festen Zustand bilden. Weiterhin muß sich diese Metallverbindung bereits bei geringer Konzentration des höher schmelzenden Metalles und unter Freiwerden einer möglichst großen Reaktionswärme bilden. Eine weitere Bedingung ist, daß das höherschmelzende Metall in dem anderen in der Nähe von dessen Schmelzpunkt nur geringfügig löslich ist und keine Legierung in beliebigem Mischverhältnis bildet. Speziell beim P-Eisen ist also der Gesamtvorgang folgender:

Bereits unterhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums von  $658^{\circ}C$  beginnt die Bildung einzelner kleiner  $Al_3Fe$ -Kristalle, deren eigener Schmelzpunkt etwa  $1180^{\circ}C$  beträgt. Diese Kristalle haben offensichtlich keine Tendenz zum Kristallwachstum. Weiter zugeführte Wärme und die freiwerdende Reaktionswärme führt zu weiteren Reaktionen des Al mit dem Eisen. Schließlich schmilzt das Aluminium und die ganze Masse gerät, wie die mikroskopische Beobachtung deutlich zeigt, in turbulente Bewegung, die für die Bildung der kleinen Kristalle sehr förderlich ist. Es ist also ein ähnlicher Vorgang wie bei einem Mörtelbrei, den man ständig umrührt und der dadurch zu einer körnigen, relativ locker zusammenhängenden Masse erstarrt. Eine dickere  $Al_2O_3$ -Schicht auf dem Al dämpft die turbulenten Bewegungen bei der Reaktion so sehr, daß keine extrem rauhe und poröse Alitierungsschicht entstehen kann. Die Reaktion dauert solange an, bis alles Aluminium für das entstehende  $Al_3Fe$  verbraucht ist. Das gilt aber nur für eine verhältnismäßig dünne Al-Auflage (etwa  $10 \mu$ ). Ist diese zu stark ( $> 30 \mu$ ), so wird nicht alles Al verbraucht und man erzielt keine rauhen, gut wärmeabstrahlenden Oberflächen, da dann die  $Al_3Fe$ -Teilchen mehr oder weniger in metallisches Al eingelagert sind. In gleicher Weise wirkt eine Glühung des alitierten Werkstoffes bei höherer Temperatur, weil dadurch die  $Al_3Fe$ -Teilchen zusammensintern und dann das beschriebene normale Aussehen der Metallverbindungen mehr oder weniger stark abnimmt. Die Wärmeabstrahlung sinkt entsprechend. Bei längerem Glühen der alitierten Schicht bei etwa  $800^{\circ}C$  und höher diffundiert das Al tiefer in das Kerneisen ein und es bilden sich noch andere eisenreichere Al-Fe-Verbindungen, wie z. B.  $Al-Fe_3$ . Wird die Temperatur aber über  $920^{\circ}C$  gesteigert, so beginnt im Vakuum bereits merklich Aluminium zu verdampfen.

Nachdem die Bildungsgesetze für die gewünschten porösen Schichten aus Metallverbindungen durch die vorgenommenen Untersuchungen erkannt waren, können weitere wirksame Metallkombinationen an Hand der bekannten Zustandschaubilder ermittelt werden. Besonders wirkungsvoll ist die bereits vor den beschriebenen Untersuchungen u. a. gefundene Metallkombination Al-Ni, die sogar eine rußschwarze Alitierungsschicht ergibt. Dies dürfte an der besonders hohen Schmelztemperatur der sich bildenden Metallverbindung Al-Ni liegen, die etwa  $1640^{\circ}C$  beträgt und erheblich den Schmelzpunkt des Nickels von  $1452^{\circ}C$  übertrifft. Infolge der geringeren Wärmeentwicklung und des dadurch weniger turbulenten Vorgangs darf die Al-Schicht auf dem Ni nur wenige  $\mu$  dick sein, da andernfalls auf der Oberfläche nicht zur Reaktion gelangtes Al übrigbleibt.

Praktische Verwendung hat auch die Kombination Al-Mo gefunden, z. B. bei aluminiumbedampften Molybdängittern. Aber auch Co und W ergeben mit Al den P-Effekt, dagegen nicht Al + Tantal. Dies dürfte daran liegen, daß sich Tantal in mehreren Prozent mit Al legiert; trotzdem wurde auch hierbei eine Metallverbindung  $Al_3Ta$  beobachtet.

Der P-Effekt ist keinesfalls auf Al beschränkt, jedoch sind andere Metalle wirtschaftlich weniger geeignet oder verhalten sich röhrentechnisch ungünstiger. Solche möglichen Metallkombinationen, die auch ternär oder mehrfach sein können, sind noch nicht erschöpfend untersucht worden, jedoch dürfte der P-Effekt mit Al der wirkungsvollste und wirtschaftlichste sein.